

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Applicant : Tianhong LU et al.)
)
Appln. No. : Not Assigned)
)
Filed : July 3, 2003)
)
For : Method of Preparation of Non-Platinum)
Composite Electrocatalyst for Cathode of)
Atty. Dkt : Fuel Cell)
)
33419-190561)

July 3, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria VA 22313-1450
Box: Examining Group

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Application No. 02 1 23898.7 filed on July 9, 2002 in the People's Republic of China, the priority of which is claimed in the present application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Fei Fei Chao

Fei-Fei Chao, Ph.D.

Registration No. 43,538

VENABLE

Post Office Box 34385

Washington, DC 20043-9998

Telephone: (202) 962-4800

Direct dial: 202-216-8011

Telefax : (202) 962-8300

FFC/rdk
DCDocs2/468686

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 07 09

申 请 号： 02 1 23898.7

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 燃料电池阴极非铂复合电催化剂的制备方法

申 请 人： 中国科学院长春应用化学研究所

发明人或设计人： 邢巍； 李旭光； 陆天虹

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 1 月 20 日

权 利 要 求 书

1、一种燃料电池阴极非铂复合电催化剂的制备方法，主要步骤为：

(1) 炭载二氧化钛的制备：反应物的体积比为，酞酸四丁酯：无水乙醇：水：硝酸=1:100:5:0.4；室温下，将酞酸四丁酯于搅拌下加入到半量无水乙醇中，得到溶液(A)；将硝酸于搅拌下加入水与另一半量无水乙醇的混合溶液中，得到溶液(B)；再于搅拌下将溶液(A)滴加到溶液(B)，得到溶胶；将该溶胶与活性炭混合，活性炭的含量为10-30g/L，搅拌，静置，将其真空干燥，即得炭载二氧化钛；

(2) 炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的制备：将过渡金属大环化合物溶于有机溶剂中，大环化合物的含量为0.1-5g/L；搅拌，将步骤1得到的炭载二氧化钛加入继续搅拌，加入水，水与有机溶剂的体积比为1-5:5-1，过滤，用水洗涤，真空干燥，得到产物；

(3) 炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的处理：将步骤2得到的产物在惰性气体保护下，于100-1100℃下热处理0.5-6小时，即得复合催化剂。

2、如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤2中所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、环己烷、丙酮或无水吡啶。

3、如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤2中所述过渡金属大环化合物为分别以铁、钴、锰、铜或锌为中央金属离子的卟啉、酞菁、希夫碱或轮烯及其衍生物。

4、如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤3中得到的产

物，其中活性炭的质量百分含量为 40-80%；过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1-10:3-1。

5、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 3 中所述的惰性气体为氩气、氮气。

说明书

燃料电池阴极非铂复合电催化剂的制备方法

技术领域

本发明属于燃料电池阴极非铂复合电催化剂的制备方法。

背景技术

质子交换膜燃料电池（PEMFC）是第一个实现应用的燃料电池，也是目前最受人们关注的一类燃料电池。这是因为它的比功率和功率密度比其它类型的燃料电池都高，并且工作温度低，适合作为交通器用电源、小型固定电源和便携式电源。

直接甲醇燃料电池（DMFC）与 PEMFC 相比，它用甲醇代替氢气作为燃料。因此除了具备 PEMFC 的优点外，由于甲醇为液体，贮存和携带方便；甲醇来源丰富，价格低廉，因此 DMFC 更适合作为军用和民用便携式电源。20 世纪 90 年代以来逐渐受到人们的重视。

经过近四十年的研究，PEMFC 在基础研究领域和工程技术方面已经取得了巨大突破，但是在允许的成本下，PEMFC 的性能与实现商业化的要求还相差很远。一方面是因为电极催化剂和电解质膜的价格昂贵。目前阳极催化剂主要使用铂及其合金，阴极催化剂使用铂。研究表明，阴极铂/炭催化剂有可能用一些非铂催化剂代替，但阳极催化剂必须使用铂。另一方面，DMFC 还存在着“甲醇透过”问题，即甲醇由阳极透过电解质膜进入到阴极，使阴极产生混合电位，降低电池效率和甲醇的利用率。为

了降低 PEMFC 和 DMFC 的成本, 减小对地球上有限的铂资源的消耗, 并消除 DMFC 中“甲醇透过”对电池性能的影响, 研制非铂、耐甲醇的燃料电池阴极电催化剂非常必要和迫切。目前, 过渡金属大环化合物是研究较多的一种非铂耐甲醇阴极电催化剂, 尤其是以 Fe 或 Co 为中央金属的卟啉或酞菁化合物, 它们的催化氧化还原活性较高, 耐甲醇能力好[S. Gupta, D. Tryk, S. K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R. F. Savinell, J. Appl. Electrochem., 28(1998)673-682]。但是这类催化剂稳定性差, 这是因为在氧化还原过程中产生的过氧化氢会严重侵蚀活性炭载体和过渡金属大环化合物, 使其性能衰减, 阻碍了它们的进一步实际应用。

发明内容

本发明的目的是提供一种燃料电池阴极非铂复合电催化剂的制备方法, 该方法制备的产品与相应的过渡金属大环化合物催化剂相比, 复合催化剂催化氧化还原的稳定性好; 与铂/炭催化剂相比, 复合催化剂耐甲醇能力强、成本低。

为实现上述目的, 本发明利用过渡金属大环化合物对氧化还原的较高催化活性以及二氧化钛的半导体性质和催化过氧化氢分解的性质, 当过氧化氢产生时会被二氧化钛及时分解掉, 通过溶胶-凝胶方法以及浸渍-沉积法制备了炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物, 然后在惰性气体保护下进行热处理, 即得到复合催化剂。

该制备方法的各步骤为:

(1) 炭载二氧化钛的制备: 反应物的体积比为, 酞酸四丁酯: 无水乙醇: 水: 硝酸 = 1:100:5:0.4; 室温下, 将酞酸四丁酯于剧烈搅拌下缓慢加

入到半量无水乙醇中，得到均匀透明的溶液（A）；将硝酸于剧烈搅拌下加入到去离子水与另一半量无水乙醇的混合溶液中，得到溶液（B）；再于剧烈搅拌下将溶液（A）缓慢滴加到溶液（B），得到均匀透明的溶胶；将该溶胶与活性炭混合，活性炭的含量为 10-30g/L，搅拌，静置，至凝胶化过程完成；将其真空干燥，即得炭载二氧化钛。

（2）炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的制备：将过渡金属大环化合物溶于有机溶剂中，有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、环己烷、丙酮或无水吡啶，过渡金属大环化合物为分别以铁、钴、锰、铜、锌为中央金属离子的卟啉、酞菁、希夫碱、轮烯及其衍生物，大环化合物的含量为 0.1-5g/L；搅拌，将（1）得到的炭载二氧化钛加入，继续搅拌，加入去离子水，去离子水与有机溶剂的体积比为 1-5:5-1，过滤，用去离子水洗涤，真空干燥。最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中活性炭的质量百分含量为 40-80%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1-10:3-1。

（3）炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的处理：

将（2）得到的产物在惰性气体，如氩气、氮气保护下，在 100-1100℃下热处理 0.5-6 小时，即得到炭载过渡金属大环化合物-二氧化钛复合催化剂。

本发明制备的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物复合催化剂与相应的过渡金属大环化合物催化剂相比，稳定性提高；与铂/炭催化剂相比，耐甲醇性能好，成本低，尤其是降低了铂资源有限问题对燃料电池未来实用化的影响。因此该催化剂具有较好的应用前景。

具体实施方式

实施例 1:

(1) 炭载二氧化钛的制备: 反应物的体积比为, 酞酸四丁酯:无水乙醇:水:硝酸=1:100:5:0.4。室温下, 将酞酸四丁酯于剧烈搅拌下缓慢加入到半量无水乙醇中, 得到均匀透明的溶液 (A); 将硝酸于剧烈搅拌下加入到去离子水与另一半量无水乙醇的混合溶液中, 得到溶液 (B); 再于剧烈搅拌下将溶液 (A) 缓慢滴加到溶液 (B), 得到均匀透明的溶胶; 将该溶胶与活性炭混合, 活性炭的含量为 20g/L, 搅拌, 静置, 至凝胶化过程完成; 将其真空干燥, 即得炭载二氧化钛。

(2) 炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的制备: 将铁-四苯基卟啉溶于丙酮中, 铁-四苯基卟啉的含量为 1g/L, 搅拌, 将 (1) 得到的炭载二氧化钛加入, 继续搅拌, 加入去离子水, 去离子水与有机溶剂的体积比为 1:5, 过滤, 用去离子水洗涤, 真空干燥。最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物复合催化剂中, 活性炭的质量百分含量为 60%, 过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:3。

(3) 炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物的处理:

将 (2) 得到的产物在氩气保护下, 在 700℃下热处理 2 小时。即得到炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物复合催化剂。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间衰降慢。

实施例 2:

其它条件同实施例 1，仅改变活性炭在二氧化钛溶胶中的含量为 10g/L，大环化合物为钴-酞菁，在有机溶剂中的含量为 5g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 5:1，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 80%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 10:1。将 (2) 得到的产物在氮气保护下，在 1100℃ 下热处理 4 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 3:

其它条件同实施例 1，仅改变活性炭在二氧化钛溶胶中的含量为 30g/L，大环化合物为锌-四羧基酞菁，在有机溶剂中的含量为 0.5g/L 去离子水与有机溶剂的体积比为 1:2，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 40%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:2。在 100℃ 下热处理 0.5 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 4:

其它条件同实施例 1，仅改变活性炭在二氧化钛溶胶中的含量为 15g/L，过渡金属大环化合物为铜-四苯基卟啉，在有机溶剂中的含量为 0.1g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 1:1，最后得到的炭载二氧化钛

-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 70%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 2:1。在 300℃ 下热处理 2 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 5:

其它条件同实施例 1，仅改变活性炭在二氧化钛溶胶中的含量为 25g/L，过渡金属大环化合物为锰希呋碱，在有机溶剂中的含量为 2g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 2:1，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 50%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 4:1。在 400℃ 下热处理 3 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 6:

其它条件同实施例 1，仅改变过渡金属大环化合物为铁-二苯并-四氮杂轮烯，有机溶剂为无水吡啶，大环化合物的含量为 3g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 3:1，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 6:1。在 500℃ 下热处理 6 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化

剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 7:

其它条件同实施例 1，仅改变过渡金属大环化合物为铁-四苯基酞菁，有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺，大环化合物的含量为 4g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 1:1，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 70%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 8:1。在 900℃ 下热处理 5 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 8:

其它条件同实施例 1，仅改变过渡金属大环化合物为铁-四磺酸基卟啉，有机溶剂为环己烷，大环化合物的含量为 5g/L，去离子水与有机溶剂的体积比为 4:1，最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 70%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 10:1。在 1000℃ 下热处理 5 小时。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 9:

其它条件同实施例 1，仅改变过渡金属大环化合物为钴-四羧基酞菁，有机溶剂为二甲亚砜，大环化合物的含量为 0.3g/L，去离子水与有机溶

剂的体积比为 1.5:1, 最后得到的炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中, 活性炭的质量百分含量为 70%, 过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:3。在 450°C 下热处理 3 小时。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 10:

其它条件同实施例 1, 仅改变过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:1。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 11:

其它条件同实施例 1, 仅改变过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 3:1。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 12:

其它条件同实施例 1, 仅改变过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 10:1。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相

应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 13:

其它条件同实施例 1，仅改变过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:1。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 14:

其它条件同实施例 1，仅改变炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 40%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:3。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 15:

其它条件同实施例 1，仅改变炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中，活性炭的质量百分含量为 40%，过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:3。

室温下，采用旋转圆盘电极进行半电池测试，复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同；在 0.45V vs. NHE 放电时，复合催化剂的电流高于相应的大环化合物，并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 16:

其它条件同实施例 1, 仅改变炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中, 活性炭的质量百分含量为 40%, 过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 10:1。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 17:

其它条件同实施例 1, 仅改变炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中, 活性炭的质量百分含量为 80%, 过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1:3。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。

实施例 18:

其它条件同实施例 1, 仅改变炭载二氧化钛-过渡金属大环化合物中, 活性炭的质量百分含量为 80%, 过渡金属大环化合物和二氧化钛的质量比为 1.5:1。

室温下, 采用旋转圆盘电极进行半电池测试, 复合催化剂的活性与相应过渡金属大环化合物基本相同; 在 0.45V vs. NHE 放电时, 复合催化剂的电流高于相应的大环化合物, 并且比大环催化剂随时间变化平缓。